

WO0135428

Title:
CAPACITOR POWDER

Abstract:

The invention relates to an electrolytic capacitor containing a niobium anode, a niobium oxide depletion layer, a semiconducting cathode and an electrolyte, whereby the niobium oxide depletion layer contains at least one metal selected from the group Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y and Ta.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/35428 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01G 9/042, 9/052 (74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10622 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 2000 (27.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 53 946.4 9. November 1999 (09.11.1999) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REICHERT, Karlheinz [DE/DE]; Am Stadtfeld 43, 38304 Wolfenbüttel (DE). THOMAS, Oliver [DE/DE]; Feldstr. 7, 38667 Bad Harzburg (DE). SCHNITTER, Christoph [DE/DE]; Soltgrund 3, 31188 Holle (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/35428 A1

(54) Title: CAPACITOR POWDER

(54) Bezeichnung: KONDENSATORPULVER

(57) Abstract: The invention relates to an electrolytic capacitor containing a niobium anode, a niobium oxide depletion layer, a semiconducting cathode and an electrolyte, whereby the niobium oxide depletion layer contains at least one metal selected from the group Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y and Ta.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Elektrolytkondensator, enthaltend eine Niobanode, eine Nioboxid-Sperrschicht, eine halbleitende Kathode und einen Elektrolyten, beschrieben, wobei die Nioboxid-Sperrschicht mindestens ein Metall aus der Gruppe Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und Ta enthält.

Kondensatorpulver

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren, speziell ein Pulver zur Herstellung von Anoden für Elektrolytkondensatoren.

In der Literatur sind insbesondere die Erdsäuremetalle Niob und Tantal als Ausgangsmaterialien für die Herstellung derartiger Kondensatoren beschrieben. Die Herstellung der Kondensatoren erfolgt durch Versinterung der feinteiligen Pulver zur Erzeugung einer Struktur mit großer Oberfläche, Oxidation der Oberfläche des Sinterkörpers zur Erzeugung einer nicht leitenden Isolierschicht und Aufbringen der Gegenelektrode in Form einer Schicht aus Mangandioxid oder eines leitfähigen Polymeren. Die besondere Eignung der Erdsäuremetallpulver leitet sich aus der großen relativen Dielektrizitätskonstanten der Pentoxide ab.

Technische Bedeutung für die Kondensatorherstellung hat bisher lediglich Tantalpulver erlangt. Dies beruht einerseits auf der reproduzierbaren Herstellbarkeit von feinteiligem Tantalpulver und andererseits darauf, dass die isolierende Oxidschicht aus Tantalpentoxid eine besonders ausgeprägte Stabilität besitzt. Dies beruht möglicherweise darauf, dass das Tantal im Gegensatz zu Niob kein stabiles Suboxid ausbildet.

Im Zuge der Entwicklung der Mikroelektronik gewinnen allerdings auch zunehmend Nachteile des Tantals an Bedeutung. Tantal besitzt einerseits eine sehr hohe Dichte von 16,6 g/cm³. Hierdurch wird die Tendenz zur Gewichtsreduktion insbesondere tragbarer elektronischer Geräte, wie Mobiltelefone usw., begrenzt. Aufgrund der nur halb so großen Dichte des Niobs im Vergleich zum Tantal können unter der Voraussetzung gleicher Geometrie und gleicher Eigenschaften der Oxidschicht etwa doppelt so hohe gewichtsbezogene spezifische Kapazitäten erzielt werden wie mit Tantalpulvern. Die die Kapazität eines Kondensators bestimmenden Materialeigenschaften

der isolierenden Pentoxidschicht beim Niob einerseits und beim Tantal andererseits haben zum Teil gegenläufige Einflüsse.

5 So ist die Kapazität eines Kondensators um so höher, je höher die relative Dielektrizitätskonstante der Isolatorschicht ist. Sie ist um so niedriger, je dicker die für die jeweils bestimmungsgemäße Betriebsspannung erforderliche Dicke der Isolatorschicht ist. So wird die mit 41 höhere Dielektrizitätskonstante des Niobpentoxides im Vergleich zu 26 des Tantalpentoxides durch die größere erforderliche Dicke der Pentoxidschicht beim Niob im Vergleich zum Tantal kompensiert. Bei vorgegebener
10 Anodisierspannung liegt das Dickenwachstum der Tantalpentoxidschicht bei etwa 2 nm/V und das der Niobpentoxidschicht bei etwa 3,7 nm/V. Die auf die Oberfläche der Kondensatoren bezogenen Kapazitäten sind demgemäß vergleichbar.

Der Einsatz von Niobkondensatoren ist bisher dem Bereich niedriger spezifischer
15 Kapazitäten mit kleiner spezifischer Oberfläche und geringerer Qualität vorbehalten geblieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Niobkondensatoren zu überwinden. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die
20 Niobpentoxid-Sperrschicht an Niobkondensatoren derart zu verbessern, dass höhere spezifische Kapazitäten realisierbar sind.

Es wurde gefunden, dass Niobpulver mit einer Oberflächenbeschichtung aus mindestens einem der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und Ta in hervorragender
25 Weise für die Herstellung von Niobkondensatoren geeignet sind. Insbesondere wurde gefunden, dass die spezifische Kapazität, bezogen auf die Oberfläche der Kondensatoranode, derartiger aus beschichtetem Niobpulver hergestellter Kondensatoren höher liegt als die von reinen Niobanoden und dass Niobanoden mit geringem Reststrom erhalten werden. Ferner liegen erste Anzeichen für eine mit Tantalnanoden vergleichbare Langzeitstabilität vor.
30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäss Niobpulver mit einer Oberflächenbeschichtung mindestens eines der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und Ta.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind auch aus Niob bestehende Sinteranoden für Kondensatoren, wobei die Anoden oberflächlich einen Gehalt von mindestens einem der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und Ta aufweisen.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind ferner mit einer Nioboxid-Sperrschicht versehene Sinteranoden aus Niob, wobei die Sperrschicht einen Gehalt von mindestens einem der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und Ta aufweist.

- 15 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Elektrolytkondensatoren, die aus einer Niobanode, einer Nioboxid-Sperrschicht, einer halbleitenden Kathode und einem Elektrolyten bestehen, wobei die Nioboxid-Sperrschicht mindestens eines der Oberflächenmodifizierungselemente aufweist.

- 20 Bevorzugte Gehalte der Oberflächenmodifizierungselemente in der Sperrschicht liegen unterhalb 25 Atom-%, bezogen auf den Gesamt-Metallgehalt der Sperrschicht, insbesondere bevorzugt sind Gehalte von bis zu 20 Atom-%. Weiter bevorzugt sind Gehalte des Oberflächenmodifizierungselementes von 2 bis 15 Atom-% in der Oxid-Sperrschicht.

- 25 Bezogen auf das Niobpulver beträgt die Menge der Oberflächenbeschichtung vorzugsweise weniger als 18 Atom-%, insbesondere weniger als 15 Atom-%, weiter bevorzugt 1,5 bis 12 Atom-%.

- 30 Bevorzugte Oberflächenmodifizierungselemente sind Ti, Zr und Ta, insbesondere bevorzugt ist Ta.

Es wird angenommen, dass das Oberflächenmodifizierungselement des Niobpulvers auch bei der weiteren Verarbeitung zum Kondensator im wesentlichen auf der Oberfläche verbleibt, da die während der Weiterverarbeitung angewendeten Temperaturen von üblicherweise unterhalb 1250°C in Bezug auf den Schmelzpunkt von Niob von
5 2500°C für Festkörper-Diffusionen relativ niedrig sind.

Aufgrund der vorliegenden Erfindung wird es demgemäß ermöglicht, Niobkondensatoren herzustellen, die die zur Zeit höchstkapazitiven verfügbaren Tantalkondensatoren übertrifft. Derartige Tantalkondensatoren weisen spezifische Kapazitäten von
10 100 000 $\mu\text{FV/g}$ bei Anodisierspannungen von beispielsweise 40 V auf. Ein erfindungsgemäßer Niobkondensator mit entsprechender Geometrie weist spezifische Kapazitäten von oberhalb 300 000 $\mu\text{FV/g}$ auf. Insbesondere gelingt es, chemisch modifizierte Niobkondensatoren herzustellen, die eine auf die Kondensatorfläche bezogene spezifische Kapazität von mehr als 60 000 $\mu\text{FV/m}^2$, insbesondere mehr als
15 70 000 $\mu\text{FV/m}^2$, aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kondensatorpulver. Das Verfahren besteht darin, dass ein Niobpulver in der Lösung einer hydrolysierbaren oder zersetzbaren Verbindung des Oberflächenmodifizierungselementes getränkt wird, das Pulver von der Lösung abgetrennt wird, die an
20 dem Pulver anhaftende Verbindung hydrolysiert oder zersetzt wird und anschließend das Hydrolysat zum Metall reduziert wird.

Als Niobpulver eignen sich Pulver, die durch Erhitzen von mittels Elektronenstrahl geschmolzenen Niobmetallings in einer Wasserstoffatmosphäre, Mahlung des durch Wasserstoffaufnahme versprödeten Materials und Entfernung des Wasserstoffs durch Erhitzen im Vakuum erhalten wurden. Geeignet sind auch Niob-flakes gemäß
25 WO 98/19811.

Ferner sind hochporöse Niobpulver geeignet, die nach nicht vorveröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß DE 198 31 280, DE 198 47 012 und PCT 99/09772
30

durch Reduktion von Niobpentoxid in flüssigem oder gasförmigem Magnesium, gegebenenfalls nach vorheriger Reduktion zum Suboxid mittels Wasserstoff, erhalten wurden.

- 5 Als Niobpulver geeignet sind ferner Niobpulver, die eines oder mehrere der Elemente Al, Ti, Mo, W, Hf, Zr oder Ta als Legierungsbestandteile, d.h. in gleichmäßiger Verteilung in Mengen bis 5 Gew.-%, enthalten.

- 10 Die Aufbringung des Oberflächenmodifizierungselementes wird nachfolgend am Beispiel des Tantal beschrieben:

- 15 Als zersetzbare bzw. hydrolisierbare Tantalverbindungen kommen insbesondere organische Tantalverbindungen in Frage, die in Wasser oder organischen Lösungsmitteln löslich sind. Als wasserlösliche organische Tantalverbindung ist Tantaloxalat geeignet. Ferner sind die alkohollöslichen Tantalalkoxide mit 1 bis 8 Kohlenstoff-
- atomen wie Tantalmethoxid, Tantaethoxid, Tantalpropoxid, Tantalbutoxid usw. einschließlich Tantalooctaten geeignet, ferner Organometallverbindungen des Tantals gemäß US-A 5,914,417.

- 20 Zur Erzeugung der dünnen Tantalschichten auf dem Niobpulver werden die organischen Tantalverbindungen vorzugsweise in verdünnten Lösungen eingesetzt, auch soweit diese an sich flüssig sind. Als Lösungsmittel geeignet ist Wasser, soweit die Tantalverbindung wasserbeständig ist. Die Alkoxide werden vorzugsweise in absolutem Alkohol oder in anderen organischen Lösungsmitteln mit so geringer Acidität,
- 25 dass ohne Wasserzutritt keine Hydrolyse stattfindet, wie Toluol oder Benzol, eingesetzt. Bevorzugt zur Lösung der Alkoxide ist der jeweilige entsprechende Alkohol.

- Die Konzentration der Tantalverbindung im jeweiligen Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% und weiter
- 30 bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Das Niobpulver wird in der Lösung der organischen Tantalverbindung suspendiert und zur Gewährleistung einer guten Benetzung eine Zeit lang stehengelassen. Typischerweise kann dies 10 Minuten bis 1 Stunde betragen. Um eine gute Durchdringung von porösem Niobpulver bzw. Niobpulveragglomeraten zu gewährleisten, kann es zweckmäßig sein, das Niobpulver in einem Vakuumbehälter unter Vakuum zu setzen, den Behälter gegebenenfalls mit Lösungsmitteldämpfen zu spülen und anschließend in das evakuierte Gefäß die Behandlungslösung einzuleiten.

Die Abtrennung des behandelten Niobpulvers von der Lösung kann durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Dekantieren erfolgen.

Im Falle des Einsatzes von Tantalalkoxiden werden diese vorsichtig an Luft ohne Feuchtigkeitsausschluss bzw. in angefeuchteter Luft hydrolysiert, vorzugsweise unter leichter Erwärmung auf 50 bis 100°C. Gegebenenfalls kann gegen Ende der Behandlung Wasserdampf zur Vervollständigung der Hydrolyse eingeleitet werden. Im Falle des Einsatzes von Tantaloxalat wird die Hydrolyse in einer wässrigen alkalischen Lösung durchgeführt, beispielsweise einer Ammoniak-Lösung oder Natriumhydroxid-Lösung. Besonders bevorzugt erfolgt die Hydrolyse in einem ammoniakhaltigen Gasstrom.

Zur Erzeugung einer gleichmäßig anhaftenden Tantaloxidbeschichtung soll die Hydrolyse allmählich über mehrere Stunde erfolgen.

Die Tauchung und Hydrolyse kann mehrfach wiederholt werden. Bevorzugt ist es, die Tauchung des Niobpulvers in weniger konzentrierten Lösungen, dafür aber mehrfach vorzunehmen.

Nach einem gegebenenfalls zwischengeschalteten Trocknungsschritt wird das derart behandelte Niobpulver vorzugsweise mit einem Gettermetall mit ausreichendem hohen Dampfdruck bei 850 bis 1000°C reduziert. Als Gettermetall geeignet sind: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium und/oder Lanthan. Wesentlich

ist, dass sich die bei der Reduktion bildenden Oxide mit Mineralsäuren leicht auswaschen lassen. Besonders bevorzugtes Reduktionsmittel ist Magnesium.

5 Die so reduzierten, mit Mineralsäuren gewaschenen und anschließend mit demineralisiertem Wasser säurefrei gewaschenen und getrockneten Niobpulver werden in geeigneten Matritzen bis zu einer Pressdichte von 2,5 bis 3,5 g/cm³ zu Pellets gepresst und anschließend bei 1100 bis 1250°C in an sich bekannter Weise gesintert. Die gesinterten Anoden werden mit einem Tantal- und/oder Niobdraht, vorzugsweise einem Niobdraht, kontaktiert, sofern der Kontaktdraht nicht bereits
10 beim Pressen in die Matrize eingeschoben wurde.

Anschließend wird in an sich bekannter Weise in 0,1 %iger Phosphorsäure bis zu der gewünschten Formierspannung formiert.

15 Außer den Oxalaten und Alkoxiden sind für die Herstellung von Wolframbeschichtungen wässrige Lösungen von Ammoniumparawolframat, zur Herstellung von Molybdänbeschichtungen wässrige Lösungen von Ammoniumheptamolybdat, die thermisch zersetzbar sind, geeignet und bevorzugt.

20 Zur Herstellung von Titanbeschichtungen ist eine wässrige Lösung von TiOSO₄ geeignet, die mittels einer wässrigen Base, z.B. Ammoniak, hydrolysiert wird, oder reines TiCl₄, welches anschließend mit Wasserdampf hydrolysiert wird.

Beispiele 1 bis 7

Es wird ein hochreines Niobpulver eingesetzt, das durch Magnesiumdampf-
reduktion von Niobsuboxid NbO_2 nach DE-A 19 831 280 erhalten wurde. Das Pulver hat eine
5 spezifische Oberfläche nach BET von $3,02 \text{ m}^2/\text{g}$. Verschiedene Probemengen werden
in eine Ethanollösung, enthaltend die in Tabelle 1 angegebene Tantal-
ethoxidmenge, getaucht. Eine Vergleichsprobe wird in reiner Ethanollösung behandelt. Nach 30 min
werden die Probemengen von der jeweiligen Lösung durch Filtrieren abgetrennt und
15 min an Umgebungsluft stehengelassen.

10

Anschließend werden die Proben 45 min bei 95°C getrocknet, mit 80°C warmen de-
mineralisiertem Wasser nachgewaschen und erneut getrocknet.

Danach werden die Proben unter Argon-Atmosphäre mit Magnesium-Dampf bei
15 850°C bis 950°C (Temperaturgefälle im Ofen) reduziert.

Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme in unterschiedlicher Vergrößerung der Probe 1 ge-
mäß Tabelle 1.

20 Die Analysenwerte für Ta, C, H und O sowie die spezifische Oberfläche der Proben
sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Proben werden in üblicher Weise um einen Niobdraht bei einer Pressdichte von
 $3,14 \text{ g/cm}^3$ zu Anodenpellets verpresst und 20 min lang bei 1150°C gesintert. Die
25 gesinterten Anoden werden in 0,1 %iger Phosphorsäure bis zu einer Formierungs-
spannung von 40 V formiert.

Die Kondensatoreigenschaften werden in 30 %iger Schwefelsäure als Katholyt bei
einer Bias-Spannung von 1,5 V bestimmt.

30 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

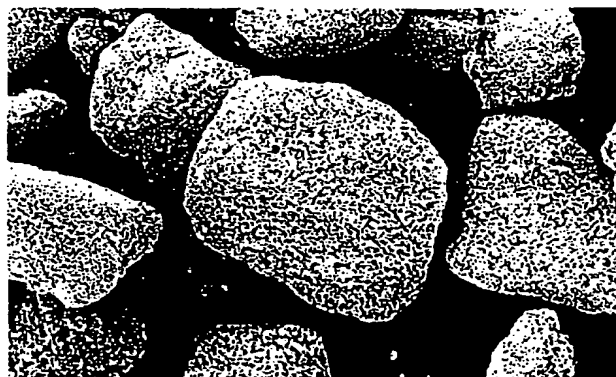
| Probe | Tauchung in Ethanol Gew.-% Ta (OEt)5 | Pulver | | | | Kondensator | | | |
|-----------|---|-----------|----------|----------|----------|---|---------------|--|------------------------------|
| | | Ta ppm | C ppm | H ppm | O ppm | S.A. ¹⁾ m ² /g | CV/g μFV/g | CV/m ² μ-FV/m ² | I ₁ /CV nA/μFV |
| Vergleich | 0 | 21 | 98 | 68 | 4 100 | 1,03 | 63 240 | 61 400 | 0,95 |
| Bsp. 1 | 1 | 1 640 | 103 | 67 | 3 900 | 0,93 | 69 200 | 74 400 | 1,08 |
| Bsp. 2 | 5 | 2 490 | 143 | 69 | 4 200 | 1,00 | 73 700 | 73 700 | 0,58 |
| Bsp. 3 | 10 | 13 900 | 224 | 78 | 5 209 | 1,15 | 81 100 | 70 500 | 0,77 |
| Bsp. 4 | 5(3-fach) | 14 700 | 196 | 84 | 5 180 | 1,1 | 82 200 | 74 700 | 0,61 |
| Bsp. 5 | 20 | 27 200 | 275 | 112 | 5 528 | 1,55 | 91 700 | 59 200 | 0,67 |
| Bsp. 6 | 5(6-fach) | 29 600 | 267 | 108 | 4 800 | 1,05 | 84 300 | 80 300 | 0,76 |
| Bsp. 7 | 5(8-fach) | 42 300 | 248 | 121 | 4 430 | 0,98 | 83 900 | 85 600 | 0,69 |

1) BET

Patentansprüche

1. Elektrolytkondensator, enthaltend eine Niobanode, eine Nioboxid-Sperrschicht, eine halbleitende Kathode und einen Elektrolyten, wobei die Nioboxid-Sperrschicht mindestens ein Metall aus der Gruppe Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und Ta enthält.
2. Kondensator nach Anspruch 1, wobei das Metall Tantal ist.
3. Kondensator-Anode, bestehend aus gesinterter Niobpulver mit einer durch anodische Oxidation erzeugten Sperrschicht, wobei die Sperrschicht mindestens eines der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und/oder Ta enthält.
4. Kondensatorpulver, bestehend im wesentlichen aus Niob mit einer Oberflächenbeschichtung mindestens eines der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und/oder Ta.
5. Verfahren zur Herstellung eines Kondensatorpulvers nach Anspruch 4 durch Tränkung eines gegebenenfalls legierten Niobpulvers in einer Lösung einer hydrolysierbaren oder zersetzbaren Verbindung mindestens eines der Elemente Al, Si, Ti, Zr, Mo, W, Y und/oder Ta, Abtrennen des Pulvers von der Lösung, Hydrolysieren oder Zersetzen der anhaftenden Verbindung und gegebenenfalls Reduktion des Hydrolysates zum Metall.

- 1 / 1 -



00015864 100μm HCST



00015865 10μm HCST



00015866 3μm HCST

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01G9/042 H01G9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 582 844 A (ROEDERSTEIN KONDENSATOREN) 16 February 1994 (1994-02-16) claims 1,3,5,6 --- | 1 |
| X | US 3 867 129 A (RONNEAU GERARD S ET AL) 18 February 1975 (1975-02-18) column 1, line 30 - line 40 column 1, line 50 - line 67 --- | 4,5 |
| A | US 3 849 124 A (VILLANI G) 19 November 1974 (1974-11-19) column 1, line 11 -column 2, line 6 claim 1 --- | 3,4 |
| A | GB 2 106 938 A (STANDARD TELEPHONES CABLES LTD) 20 April 1983 (1983-04-20) & US 5 914 417 A 22 June 1999 (1999-06-22) cited in the application ----- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goossens, A

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10622

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0582844 A | 16-02-1994 | DE 4225920 A | 10-02-1994 |
| US 3867129 A | 18-02-1975 | NONE | |
| US 3849124 A | 19-11-1974 | US 3597664 A | 03-08-1971 |
| GB 2106938 A | 20-04-1983 | NONE | |

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10622

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01G9/042 H01G9/052

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 582 844 A (ROEDERSTEIN KONDENSATOREN) 16. Februar 1994 (1994-02-16) Ansprüche 1,3,5,6 | 1 |
| X | US 3 867 129 A (RONNEAU GERARD S ET AL) 18. Februar 1975 (1975-02-18) Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 40 Spalte 1, Zeile 50 - Zeile 67 | 4,5 |
| A | US 3 849 124 A (VILLANI G) 19. November 1974 (1974-11-19) Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 6 Anspruch 1 | 3,4 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goossens, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10622

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | GB 2 106 938 A (STANDARD TELEPHONES CABLES LTD) 20. April 1983 (1983-04-20) | |
| A | & US 5 914 417 A 22. Juni 1999 (1999-06-22) in der Anmeldung erwähnt ----- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10622

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0582844 | A | 16-02-1994 | DE 4225920 A | 10-02-1994 |
| US 3867129 | A | 18-02-1975 | KEINE | |
| US 3849124 | A | 19-11-1974 | US 3597664 A | 03-08-1971 |
| GB 2106938 | A | 20-04-1983 | KEINE | |

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>